

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP02/13451

JUN 2004

10.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年12月26日

REC'D 03 MAR 2003

WIPO

PCT

出願番号
Application Number:

特願2001-393617

[ST.10/C]:

[JP2001-393617]

出願人
Applicant(s):

旭化成株式会社

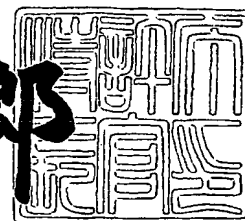
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 1月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3107297

【書類名】 特許願

【整理番号】 X13-01455

【提出日】 平成13年12月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D01F 6/00

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 小松 隆志

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 谷口 龍

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリケトンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物とを共重合させて、 3.5 dl/g 以上の固有粘度を有するポリケトンを製造する方法であって、水溶性有機溶媒と、数式 (1) で示される水含率 $10 \sim 500000 \text{ ppm}$ の水とからなる液状媒体中において、パラジウム化合物と、第 15 族元素の原子を有する二座配位子と、 pKa が 4 以下の酸の陰イオンとを反応させることによって得られる金属錯体触媒の存在下で、一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物とを、圧力が 5 MPa 以上、かつ、温度が $70 \sim 200^\circ\text{C}$ の条件で反応させることを特徴とするポリケトンの製造方法。

【数 1】

$$\text{水含率 (ppm)} = \frac{\text{水の質量 (g)}}{\text{全水溶性有機溶媒の容積 (ml)} + \text{水の容積 (ml)}} \times 10^6 \quad (1)$$

【請求項 2】 重合系内における一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物のモル比 (エチレン性不飽和化合物) / (一酸化炭素) が、 $1 \sim 5$ であることを特徴とする請求項 1 記載のポリケトンの製造方法。

【請求項 3】 エチレンを先に反応系内に投入し、一酸化炭素を後から投入することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリケトンの製造方法。

【請求項 4】 pKa が 4 以下の酸の陰イオンが、硫酸、メタンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸から選ばれた少なくとも一種からなる酸の陰イオンであることを特徴とする請求項 1 記載のポリケトンの製造方法。

【請求項 5】 第 15 族元素の原子を有する二座配位子が、1, 3-ビス (ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ) プロパン又は 1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパンであることを特徴とする請求項 1 記載のポリケトンの製造方法。

【請求項 6】 液状媒体に用いる水溶性有機溶媒が、メタノール又はエタノールであることを特徴とする請求項 1 記載のポリケトンの製造方法。

【請求項 7】 金属錯体触媒の活性が、 $15 \text{ kg-ポリケトン/g-Pd} \cdot \text{hr}$ 以上、かつ、得られるポリケトンの固有粘度が 3.5 dl/g 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のポリケトンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い分子量を有し、優れた機械的、熱的特性の発現が可能なポリケトンの製造方法を高収率かつ効率的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一酸化炭素由来の繰返し単位とエチレン性不飽和化合物由来の繰返し単位が実質的に交互に連結した構造のポリケトンは、機械的性質及び熱的性質に優れ、耐摩耗性、耐薬品性、ガスバリア性も高く、さまざまな用途に有用な材料である。特に、固有粘度が 3.5 dl/g 以上の超高分子量ポリケトンは、高強度の樹脂や繊維に適し、とりわけ繊維に用いた場合、高倍率の延伸が可能となり、延伸方向に配向した高強度・高弾性率を有する繊維として、ベルト、ホースやタイヤコード等のゴム補強材、コンクリート補強材等、建築材料や産業資材用途に極めて適した材料である。

【0003】

一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物の共重合体であるポリケトンは公知であり、溶融成形樹脂やフィルム用途に用いられている。そのなかで、エチレンと一酸化炭素の交互共重合体のエチレン単位を数モル%、プロピレンで置き換えて融点を下げた 3 元構造のポリケトンは、溶融成形によって成形可能である。しかしながら、溶融成形では固有粘度の高いポリケトンは溶融時の流動性が低いため、固有粘度が 2 以下の低分子量ポリケトンしか成形できず、高強度を発現可能な高分子量ポリケトンを成形できない。

【0004】

高融点を有し、熱的・機械的性質の面から優れているポリケトンの構造は、一酸化炭素とエチレンが交互に共重合した構造を主体とする。このポリケトンは融

点が高く、溶融温度まで加熱すると熱劣化を起こすため溶融成形はできないが、湿式成形によって繊維等に成形が可能である。特に、湿式紡糸法によるポリケトン繊維においては、繊維の高強度・高弾性を発現させるためにはポリマーの分子量が極めて重要である。低分子量のポリケトンでは、高倍率の延伸が不可能であり高い物性を発現できない。また、紡糸・延伸時の糸切れ、毛羽の多発といった操業性の悪化にも繋がる。ポリケトンは少なくとも固有粘度が 3.5 dl/g 以上が必要である。

【0005】

上記のようなポリケトンは、従来の製造方法では得難く、例えば、欧州特許第 3 1 9 0 8 3 号明細書や米国特許第 4 9 2 5 9 1 7 号明細書等に記載の、パラジウム化合物と 1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパンといったリン二座配位子と酸の陰イオンからなる触媒を、メタノール等のアルコール溶媒中で用いる製造方法では、触媒当りのポリケトンの収量は高いが、得られるポリマーは分子量が低く、この技術では固有粘度 3.5 dl/g に到達することができない。

【0006】

更なる収量を増大させるための技術は多数報告されており、例えば、特開平 2-1 1 5 2 2 3 号公報には、パラジウム化合物と、1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパンと、酸の陰イオンとからなる触媒を、メタノール中、 90°C 、 8 MPa 以上という高温高压条件でポリケトンの重合を行うことが示されている。この方法によると、単位パラジウムあたりの触媒活性は $30 \text{ kg/g-Pd} \cdot \text{hr}$ に達する。しかしながら、この技術によっても高い活性を維持して、固有粘度 3.5 dl/g を越えるポリケトンを得ることができない。

【0007】

特開平 4-2 1 6 8 2 4 号公報には、より酸性度の高い酸を用いることによりポリケトンの収量が向上することが報告されている。しかしながら、この方法によると、かえってポリマーの分子量が低下する。また、特開平 8-2 6 6 9 1 9 2 号公報には、パラジウム及び 1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホス

フィノ} プロパンからなる有機金属錯体に、コバルトカルボレート等の硼素化合物を加えた触媒による気相重合技術が、特開平6-32105号公報には、過塩素酸金属塩を加えた触媒による気相重合技術が開示されている。これらの方法によると、触媒当りのポリケトンの収量はかなり高くなる。しかしながら、分子量は低く、5時間重合を行って、ようやくポリマーの固有粘度は2~3に到達するに過ぎない。また、加える金属塩は高価であり、経済的にも問題がある。

【0008】

重合溶媒として水を用いると、触媒活性が高くなることが報告されている。

例えば、特開平2-180926号公報には、非プロトン性極性液体と水との混合溶媒中で、パラジウムと、1, 3-ビス(ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ} プロパンと、陰イオンとからなる触媒を用い、非プロトン性極性液体と水との混合媒体中で重合を行うと、水を用いないときに比べ、触媒当りのポリケトンの収量が実用レベルまで高くなることが開示されている。

【0009】

特開平8-283403号公報には、メタノールと1~50容量%の水の混合溶媒中で重合を行うことを必須とした重合技術が開示されている。この方法によると、パラジウム等の第10族金属源と1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ} プロパンと無機酸の陰イオンからなる触媒が用いられる。しかし、水を17容量%含むメタノール溶媒中、酢酸パラジウムと、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ} プロパンと、リンタングステン酸とを用いて、85℃で、エチレンと一酸化炭素の等モル混合ガス4.8MPaにおいて、30分間の重合反応を行っても、極限粘度が1.36のポリマーしか得られず、そのときの触媒活性は5.7kg/g-Pd・hrに過ぎない。同じ混合溶媒を用いて、リンタングステン酸の代わりに硫酸を用いた場合でも、触媒活性は9.5kg/g-Pd・hrに過ぎない。この方法によるとある程度高い触媒活性で、ある程度高分子量のポリケトンを得られるものの、重合時間を長くしても固有粘度3.5以上のポリマーを得ることはできない。

【0010】

逆に、高倍率の延伸が可能なほどに固有粘度を高めるポリケトンの製造方法と

しては、例えば、欧州特許第319083号明細書には、パラジウムと、1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパンと、陰イオンとからなる触媒を用い、低い温度で重合する方法が、特開平6-510552号公報には、パラジウムと、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン、とボロン系弗化物のアニオンとからなる触媒を用い、tert-ブタノール溶媒で重合する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法で高分子量のポリケトン を製造しようとした場合、反応速度が遅く、製造に時間がかかる上に、単位パラジウムあたりの活性が低く、ポリマー中に触媒成分が多量に残りコストがかかる。

以上のように、高強度・高弾性率を有するポリケトン を、高い触媒活性の下で製造する技術はまだ見出されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、優れた機械的、熱的特性の発現が可能なほど高分子量のポリケトン (固有粘度 3.5 dl/g 以上) を、高収率かつ、短時間の内に効率的に製造する方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を達成すべく、高分子量のポリケトンの製造方法について鋭意研究を重ねた結果、特定の重合条件において、液状媒体が特定割合の水を含有する場合にポリケトンの収量が顕著に高まり、同時に高分子量のポリケトン が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物とを共重合させて、 3.5 dl/g 以上の固有粘度を有するポリケトン を製造する方法であって、水溶性有機溶媒と、数式 (1) で示される水含率 $10 \sim 500000 \text{ ppm}$ の水とからなる液状媒体中において、パラジウム化合物と、第15族元素の原子を有する二座配位子と、 pK_a が4以下の酸の陰イオンとを反応させることによって得られる金属錯体触媒の存在下で、一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物とを、圧力が 5 MPa 以上、かつ、温度が $70 \sim 200^\circ\text{C}$ の条件で反応させることを特

徴とするポリケトンの製造方法である。

【0013】

【数2】

$$\text{水含率 (ppm)} = \frac{\text{水の質量 (g)}}{\text{全水溶性有機溶媒の容積 (ml)} + \text{水の容積 (ml)}} \times 10^6 \quad (1)$$

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

高分子量のポリケトンを高収量で製造する、という本発明の課題は、従来の技術では二律背反する問題であり、これらを同時に達成することができなかった。すなわち、ポリケトンの収量を高めようとする、低い分子量のポリケトンしか得られず、逆に、高分子量のポリケトンを得ようとする、高収量が達成できなかった。

本発明は、液状媒体として、水溶性有機溶媒と特定割合の水とからなる混合媒体を用いることによって、上記の二律相反する問題を解決したものである。特定割合の水とは、液状媒体中に含まれる含率 10～500000 ppm の水である。液状媒体中の水含率 (ppm) は数式 (1) で表される。式中、水溶性有機溶媒の容積は 25℃ での値である。

【0015】

【数3】

$$\text{水含率度 (ppm)} = \frac{\text{水の質量 (g)}}{\text{全水溶性有機溶媒の容積 (ml)} + \text{水の容積 (ml)}} \times 10^6 \quad (1)$$

【0016】

重合に際して、10～500000 ppm の水を含む液状媒体を用いると、高収量と高分子量とが同時に達成できる理由は定かではないが、以下のように考えられる。

すなわち、液体媒体中に水を添加することにより、遷移金属化合物になんらかの働きかけがあり、エチレン性不飽和化合物と一酸化炭素の反応が促進される。

その結果、重合反応速度は加速され、ポリマー収量が増える。しかしながら、水が存在すると、ポリマー末端に存在する金属に結びついた一酸化炭素に、OH基が求核攻撃をして $M-COOH$ を形成する（Mは遷移金属）。 $COOH$ からは素早く二酸化炭素が脱離し、 $M-H$ （金属ヒドリド）が形成され、Hはポリマー末端と反応しポリマーの成長は止まる。

【0017】

以上のような、水による停止反応が促進される結果、高分子量のポリケトンを得るためには水の含率に上限がある。このため、水を $10 \sim 500000 \text{ ppm}$ 含有する液状媒体を用いた時に、はじめて高分子量のポリケトンが高い収量で得ることが可能となる。水含率は、好ましくは $50 \sim 300000 \text{ ppm}$ 、より好ましくは $500 \sim 200000 \text{ ppm}$ である。

より具体的には、パラジウム化合物に対して $100 \sim 10000000$ 倍モル量、 pK_a が4以下の酸の陰イオンに対して $1 \sim 50000$ 倍モル量の水が含まれている場合、水による効果が一層向上する。

水を全く含まないか、水含率が 10 ppm 未満の場合は、分子量の高いポリケトンは得られるが、収量が低くなる。水含率が 500000 ppm を越えると、ポリケトンの収量は向上するが、分子量が低くなる。

【0018】

本発明における液状媒体としては、各種の水溶性有機溶媒が使用可能であり、エチレン性不飽和化合物と一酸化炭素を溶解することが可能であれば制限はない。水溶性有機溶媒とは、水を10質量%以上溶解する有機溶媒を意味する。その例として、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類； m -クレゾール等のフェノール類；アニリン等のアミン類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジグリム等のエーテル類；アセトニトリル等のニトリル類；酢酸、酢酸メチル等のエステル類等を挙げることができ、これらは単独又は複数種の混合溶媒として用いる。ただし、経済性や取り扱いの安全性などの面から好ましい水溶性有機溶媒はアルコール類であり、より好ましくはメタノール及びエタノールである。

【0019】

本発明において、ポリケトンの重合に用いる触媒は、周期律表（無機化学命名法（1993）東京化学同人）の第10族元素のパラジウムを含む化合物と、第15族元素の原子を有する二座配位子と、 pK_a が4以下の酸の陰イオンを加えた金属錯体からなる触媒である。

パラジウム化合物としては、パラジウムのカルボン酸塩、リン酸塩、カルバミン酸塩、スルホン酸塩等を挙げることができ、その具体例としては、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトネート、塩化パラジウム、ビス（N，N-ジエチルカーバメート）ビス（ジエチルアミノ）パラジウム、硫酸パラジウム等を挙げることができる。これらは単独又は数種類を混合して用いることもできる。

【0020】

第15族元素の原子を有する二座配位子における配位子とは、化学大辞典7、縮刷版、第16刷（1974）、共立出版 p. 4で定義されているように、錯体中で中心原子に直接結合している原子を含む原子団のことをいい、結合している原子が二つのものを二座配位子という。

【0021】

本発明における配位子は、第15族の原子を有する配位子であり、その例として、ピリジン等の窒素の一座配位子；トリフェニルホスフィン、トリナフチルホスフィン等のリン一座配位子；トリフェニルアルシン等の砒素一座配位子；トリフェニルアンチモニイ等のアンチモン一座配位子；2，2'-ビピリジル、4，4'-ジメチル-2，2'-ビピリジル、2，2'-ビ-4-ピコリン、2，2'-ビキノリン等の窒素二座配位子；1，2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1，3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1，4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1，3-ビス（ジ（2-メチル）ホスフィノ）プロパン、1，3-ビス（ジ（2-イソプロピル）ホスフィノ）プロパン、1，3-ビス（ジ（2-メトキシフェニル）ホスフィノ）プロパン、1，3-ビス（ジ（2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニル）ホスフィノ）プロパン、1，2-ビス（ジフェニルホスフィノ）シクロヘキサン、1，2-ビス（ジフェニル

ルホスフィノ) ベンゼン、1, 2-ビス { (ジフェニルホスフィノ) メチル } ベンゼン、1, 2-ビス [{ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} メチル] ベンゼン、1, 2-ビス [{ジ (2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニル) ホスフィノ} メチル] ベンゼン、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン、2-ヒドロキシ-1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパン等のリン二座配位子等を挙げる事ができる。

【0022】

これらの中で、より好ましい配位子はリン二座配位子である。特に、ポリケトンの収量の面から好ましいリン二座配位子は、1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパン、及び1, 2-ビス [{ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} メチル] ベンゼンであり、ポリケトンの分子量という面からは、2-ヒドロキシ-1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパン、及び2, 2-ジメチル-1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパンである。

【0023】

有機溶剤を必要とせず安全であるという面からは、水溶性の1, 3-ビス {ジ (2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニル) ホスフィノ} プロパン、及び1, 2-ビス [{ジ (2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニル) ホスフィノ} メチル] ベンゼンが好ましい。合成が容易で大量に入手が可能であり、経済面において好ましいものとしては、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン及び1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタンが挙げられる。

【0024】

p K a が4以下の酸の陰イオンの例としては、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のp K a が4以下の有機酸の陰イオン；過塩素酸、硫酸、硝酸、リン酸、ヘテロポリ酸、テトロフルオロ硼酸、ヘキサフルオロリン酸、フルオロ硅酸等のp K a が4以下の無機酸の陰イオン；トリスペンタフルオロフェニルボラン、トリスフェニルカル

ベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，N-ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等の硼素化合物の陰イオンを挙げることができ、単独もしくは複数種を混合しても使用できる。

【0025】

これらの中で、好ましい酸の陰イオンは、ポリマーの収量と分子量の両方において、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸である。pKaとは、酸の解離定数をKaとしたときの $pKa = -\log_{10} Ka$ で定義される数値で、値が小さいほど酸として強い。

【0026】

触媒として用いるパラジウム化合物の使用量は、選ばれるエチレン性不飽和化合物の種類や他の重合条件によってその好適な値が異なるため、一概にその範囲を定めることはできないが、好ましくは、反応帯域の容量1リットル当り0.01～10000マイクロモル、より好ましくは、0.1～1000マイクロモルである。反応帯域の容量とは、反応器の液相の容量をいう。

二座配位子の使用量は限定されないが、パラジウム化合物1モル当たり、好ましくは0.1～10モル、より好ましくは1～3モルである。

pKaが4以下の酸の陰イオンの使用量は、パラジウム1モル当たり、好ましくは0.1～10000モル、より好ましくは1～1000モルである。

【0027】

本発明の触媒は、特定量の水を含む液状媒体の中で、パラジウム化合物と、第15族元素の原子を有する二座配位子と、pKaが4以下の酸の陰イオンとを接触させることによって生成する。接触させる方法としては、任意の方法が採用できる。例えば、前記の3成分を、適当な溶媒中に、予め混合した溶液として用いてもよいし、重合系へ3成分を、各々、別々に供給して、重合系内で接触させてもよい。また、パラジウム化合物と、第15族元素の原子を有する二座配位子とを予め反応させて得られる錯体と、pKaが4以下の酸の陰イオンとを接触させてもよい。

また、前記3成分からなる触媒にベンゾキノン、ナフトキノン等の酸化剤を添えてもよい。

この触媒を、先に述べた水と水溶性有機溶媒からなる液状媒体で希釈し、オートクレーブ等の反応容器の中で、所定の温度において、エチレン性不飽和化合物と一酸化炭素を、ガス状化合物であれば加圧投入し、液状であれば液状媒体中に投入してポリケトンを製造する。

【0028】

ポリケトンの製造に際して、一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物を、5 MPa 以上の圧力に重合系内がなるように供給する。圧力が5 MPa 未満では、単位パラジウムあたりの触媒活性が低くなり、ポリケトンの分子量増加速度が大きく低下する。この理由は定かではないが、一酸化炭素やエチレン性不飽和化合物の液状媒体への溶解性がかかわっていると考えている。

一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物の重合系内への供給割合には制限はないが、(エチレン性不飽和化合物) / (一酸化炭素) のモル比が1～5であることが好ましい。更に、エチレン性不飽和化合物を一酸化炭素よりも先に重合系内に投入することが好ましい。こうすることによって、パラジウムとエチレン性不飽和化合物との反応が律速と考えられるポリケトンの重合を促進させ、高活性化につなげることができ有利である。

【0029】

使用するエチレン性不飽和化合物の例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の α -オレフィン；スチレン、 α -メチルスチレン等のアルケニル芳香族化合物；シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン等の環状オレフィン；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；エチルアクリレート、メチルメタクリレート等のアクリル酸エステル等を挙げることができる。これらの中で、好ましいエチレン性不飽和化合物は α -オレフィンであり、より好ましいエチレン性不飽和化合物は炭素数が2～4の α -オレフィンである。最も好ましいエチレン性不飽和化合物はエチレンである。これらのエチレン性不飽和化合物は単独又は複数種の混合物として用いてもよい。

【0030】

これらの中で好ましいエチレン性不飽和化合物は、 α -オレフィンであり、より好ましくは炭素数が2～4の α -オレフィン、最も好ましくはエチレンである。

エチレン性不飽和化合物の複数種を用いるときは、得られるポリケトン の材料としての熱的安定性の面から、成分の一つにエチレンを選択することが好ましく、より好ましくは、用いるエチレン性不飽和化合物の総モル量中、エチレンを95モル%以上含ませることである。

本発明における重合温度は70～200℃である。温度が70℃未満では、高分子量のポリマーは得られるが、ポリマー生成速度が低く、収量が低くなる。また、200℃を越えるとポリマーの生成速度は速くなるが、固有粘度3.5dl/gを越えるような高粘度のポリケトンを得ることができない。

以上述べた条件の下でポリケトン を製造することにより、これまでの製造方法ではできなかった、高いポリマー収率、かつ、高分子量ポリマーが得られる。

【0031】

本発明の実施に際しては、公知の重合法・製造プロセスを用いることができ、例えば、重合法としては、液状媒体を使用する溶液重合法、懸濁重合法、又は少量のポリマーに高濃度の触媒溶液を含浸させる気相重合法が用いられ、プロセスとしては、バッチ式及び連続式のいずれであってもよい。

本発明により得られるポリケトン のポリマー形状は、従来法と粒子径も小さく、ポーラスで嵩密度が低く、溶剤が染み込みやすく溶けやすいポリマーが得られるという利点もある。

【0032】

これまでは末端構造とポリケトン 繊維の物性への影響について全く関連付けられていないが、高分子量のポリケトン であっても末端構造が重要である。一般にポリケトン 中に存在する末端構造(R-O-CO-構造、但し、Rは有機基)は、劣化を受けやすく、湿式紡糸法による紡糸・乾燥工程の間に変性し、繊維の耐熱性等及び物性低下に繋がる。そのため、ポリケトン 中のR-O-CO-末端構造を10meq/kg以下にすることが重要であるであるが、本発明によるポリケトン は末端R-O-CO-構造が少なく、熱安定性が良好である。

【0033】

本発明の製造方法によると、触媒活性が $15 \text{ kg/g-Pd} \cdot \text{hr}$ 以上で製造可能であり、特別なポリマー洗浄を行わなくとも、得られたポリケトン中に熱劣化等のポリマー物性に悪影響をあたえる触媒成分をほとんど含まない。触媒活性は高ければ高いほど生産が上り、触媒投入量、ポリマー中の残触媒量が減らせるため、触媒活性は、好ましくは 15 kg 以上、より好ましくは 20 kg 以上、最も好ましくは 25 kg 以上である。

【0034】

本発明で得られるポリケトンは、固有粘度 3.5 dl/g 以上の高分子量体である点に大きな特徴がある。このような高分子量のポリケトンを繊維の製造に用いると、延伸倍率を高くすることができ、高強度、高弾性率のポリケトン繊維が得られる。本発明により得られるポリケトンの固有粘度は 4 dl/g 以上がより好ましく、最も好ましくは 6 dl/g 以上である。

【0035】

【発明の実施の形態】

本発明を実施例等により具体的に説明するが、それらは本発明の範囲を限定するものではない。

実施例に用いた有機溶媒は、有機合成用に脱水されたものを、重合前に乾燥窒素気流下で硫酸マグネシウムにより更に脱水させて得られる完全乾燥溶媒である。水は金属等の不純物を含まない蒸留水を用いた。硫酸としては、試薬特級 96 質量%硫酸を用いた。この硫酸は、4 質量%の水分を含んでおり、それを考慮して、実施例の硫酸使用量及び水含量になるよう調製し重合を行った。

【0036】

本発明に用いられる各測定値の測定方法は次の通りである。

(1) 固有粘度

固有粘度 $[\eta]$ は次の定義式に基づいて求められる値である。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (T - t) / (t \cdot C)$$

$$C \rightarrow 0$$

式中、 t 及び T は純度 98% 以上のヘキサフルオロイソプロパノール及びヘキ

サフルオロイソプロパノールに溶解したポリケトン希釈溶液の25℃での粘度管の流過時間、Cは上記溶液100ml中のグラム単位による溶質質量値である。

【0037】

(2) 触媒活性

単位パラジウムグラム量、単位時間あたりのポリケトンの収量を表す。

触媒活性 (kg/g-Pd · hr) =

ポリケトンの収量 (kg) / [Pdのモル量 (mol) × Pdの原子量 (g/mol) × 重合時間 (hr)]

【0038】

【実施例1】

酢酸パラジウム1.25マイクロモル、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン1.5マイクロモル及び硫酸50マイクロモルを、水を120000ppm含んだメタノール水混合溶媒50mlに溶解し、この溶液を窒素置換したステンレス製100ml容のオートクレーブに投入した。オートクレーブを密閉後、内容物を攪拌しながら加温し、内温が85℃に達した時点で一酸化炭素とエチレンの等モル混合気体をオートクレーブ内圧が7.0MPaになるまで加えた。内温と内圧を保ちながら0.5時間攪拌を続けた。冷却後、オートクレーブ内気体をパージし、内容物を取り出した。反応溶液を濾過し、メタノールで数回洗浄後、減圧乾燥し、重合体1.01gを得た。

^{13}C -NMR及びIRの測定結果から、この重合体は、実質的に一酸化炭素由来の繰返し単位とエチレン由来の繰返し単位からなるポリケトンであることが確かめられた。触媒活性は15.2kg/g-Pd · hr、 $[\eta]$ は4.1dl/gという高い値であった。

【0039】

【比較例1】

実施例1における混合溶媒をメタノールのみに替え、硫酸をトリフルオロ酢酸(TFA)に替えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、0.74gのポリケトンを得た。触媒活性は11.2kg/g-Pd · hrで、 $[\eta]$ は3

7であった。

【0040】

【比較例2】

実施例1における混合溶媒の水含率を750000ppmに替えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、0.89gのポリケトンを得た。触媒活性は13.4kg/g-Pd・hrで、 $[\eta]$ は2.2という低い値であった。

【0041】

【実施例2】

実施例1における一酸化炭素とエチレンの投入方法を、内温が85℃に達した時点でエチレンを2.75MPaまで加え、続いて一酸化炭素を5.5MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、1.20gのポリケトンを得た。触媒活性は18.1kg/g-Pd・hrで、 $[\eta]$ は3.8であった。

【0042】

【実施例3】

実施例1における混合溶媒の水含率を1000ppmに替え、一酸化炭素とエチレンの投入方法を、内温が85℃に達した時点でエチレンを2.75MPaまで加え、続いて一酸化炭素を5.5MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、1.00gのポリケトンを得た。触媒活性は15.1kg/g-Pd・hrで、 $[\eta]$ は5.1という高い値であった。

【0043】

【実施例4】

実施例1における混合溶媒の水含率を150000ppmに替え、一酸化炭素とエチレンの投入方法を、内温が85℃に達した時点でエチレンを2.75MPaまで加え、続いて一酸化炭素を5.5MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、1.34gのポリケトンを得た。触媒活性は20.2kg/g-Pd・hrで、 $[\eta]$ は3.5であった。

【0044】

【比較例3】

実施例1における酢酸パラジウムを酢酸ニッケルに替え、リン配位子を1, 2-ビス{ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ}エタン替えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、痕跡量のポリケトンしか得られなかった。

【0045】

【比較例4】

実施例1における硫酸を酢酸に替えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、0.35gのポリケトンを得た。触媒活性は5.3kg/g-Pd·hrと不十分で、 $[\eta]$ は1.7という低い値であった。

【0046】

【実施例5】

実施例1における温度を80℃に替え、一酸化炭素とエチレンの投入方法を、内温が80℃に達した時点でエチレンを4.67MPaまで加え、続いて一酸化炭素を7.0MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、1.13gのポリケトンを得た。触媒活性は17.1kg/g-Pd·hr、 $[\eta]$ は4.5dl/gという高い値であった。

【0047】

【実施例6】

実施例1における温度を80℃に替え、一酸化炭素とエチレンの投入方法を、内温が80℃に達した時点でエチレンを5.25MPaまで加え、続いて一酸化炭素を7.0MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、1.40gのポリケトンを得た。触媒活性は21.1kg/g-Pd·hrで、 $[\eta]$ は4.0であった。

【0048】

【実施例7】

実施例1における一酸化炭素とエチレンの投入方法を、内温が85℃に達した時点でエチレンを2.33MPaまで加え、続いて一酸化炭素を7.0MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、0.99gのポリケトンを得た。触媒活性は15.0kg/g-Pd·hrで、 $[\eta]$ は3.7であった。

【0049】

【実施例8】

実施例1における一酸化炭素とエチレンの投入方法を、内温が85℃に達した時点でエチレンを3.5MPaまで加え、続いて一酸化炭素を7.0MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、1.52gのポリケトンを得た。触媒活性は22.9kg/g-Pd・hrで、 $[\eta]$ は4.4という高い値であった。

【0050】

【実施例9】

実施例1における一酸化炭素とエチレンの投入方法を、内温が85℃に達した時点で一酸化炭素を3.5MPaまで加え、続いてエチレンを7.0MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、1.25gのポリケトンを得た。触媒活性は18.9kg/g-Pd・hrで、 $[\eta]$ は3.6であった。

【0051】

【比較例5】

実施例1における一酸化炭素とエチレンの等モル混合気体をオートクレーブ内圧が4.0MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、0.62gのポリケトンを得た。触媒活性は9.4kg/g-Pd・hrで、 $[\eta]$ は1.9という低い値であった。

【0052】

【実施例10】

実施例1における温度を70℃に替え、一酸化炭素とエチレンの投入方法を、内温が70℃に達した時点でエチレンを4.5MPaまで加え、続いて一酸化炭素を9.0MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、1.10gのポリケトンを得た。触媒活性は16.6kg/g-Pd・hrで、 $[\eta]$ は6.6という高い値であった。

【0053】

【実施例11】

実施例1における温度を90℃に替え、一酸化炭素とエチレンの投入方法を、内温が90℃に達した時点でエチレンを4.5MPaまで加え、続いて一酸化炭素を9.0MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、3.32gのポリケトンを得た。触媒活性は50.1kg/g-Pd・hrで、 $[\eta]$ は4.0であった。

【0054】

【実施例12】

実施例1における温度を100℃に替え、一酸化炭素とエチレンの投入方法を、内温が100℃に達した時点でエチレンを4.5MPaまで加え、続いて一酸化炭素を9.0MPaになるまで加えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、4.07gのポリケトンを得た。触媒活性は61.4kg/g-Pd・hrで、 $[\eta]$ は3.6であった。

【0055】

【比較例6】

実施例1における温度を60℃に替えたことを除いて実施例1と同様に操作したところ、0.51gのポリケトンを得た。触媒活性は7.7kg/g-Pd・hrと不十分で、 $[\eta]$ は5.4であった。

【0056】

【実施例13】

酢酸パラジウム25マイクロモル、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンを30マイクロモルと硫酸1ミリモル及び1,4-ベンゾキノン2.5ミリモルを水を120000ppm含んだメタノール水混合溶媒1000mlに溶解した溶液を、窒素置換したステンレス製2000ml容オートクレープに投入した。

オートクレープを密閉後、内容物を攪拌しながら加温し、内温が85℃に達した時点でエチレンを4.5MPaまで加え、続いて一酸化炭素を9.0MPaになるまで加えた。内温を85℃、内圧を9.0MPaに保ちながら、4時間攪拌を続けた。冷却後、オートクレープ内気体をパージし、内容物を取り出した。反応溶液を濾過し、メタノールで数回洗浄後、減圧乾燥し、重合体297gを得た。

触媒活性は $28.0 \text{ kg/g-Pd} \cdot \text{hr}$ に相当する。 $[\eta]$ は 6.2 dl/g という高い値であった。

【0057】

【比較例 7】

実施例 13 における混合溶媒の水含率を 750000 ppm に替えたことを除いて実施例 13 と同様に操作したところ、 219 g のポリケトンを得た。触媒活性は $20.3 \text{ kg/g-Pd} \cdot \text{hr}$ と高いものの、 $[\eta]$ は 2.7 と不十分なものであった。この後重合時間を伸ばしても $[\eta]$ 3.5 以上のポリマーを得ることはできなかった。

【0058】

【実施例 14】

実施例 8 におけるメタノールをエタノールに替えたことを除いて実施例 8 と同様に操作したところ、 1.58 g のポリケトンを得た。触媒活性は $23.8 \text{ kg/g-Pd} \cdot \text{hr}$ で、 $[\eta]$ は 4.8 という高い値であった。

【0059】

【実施例 15】

実施例 8 におけるメタノールをエタノールに替え、水含量を 300000 ppm に替えたことを除いて実施例 8 と同様に操作したところ、 1.86 g のポリケトンを得た。触媒活性は $28.0 \text{ kg/g-Pd} \cdot \text{hr}$ で、 $[\eta]$ は 3.7 という高い値であった。

【0060】

【実施例 16】

実施例 8 におけるメタノールをイソプロパノールに替えたことを除いて実施例 8 と同様に操作したところ、 1.36 g のポリケトンを得た。触媒活性は $20.5 \text{ kg/g-Pd} \cdot \text{hr}$ で、 $[\eta]$ は 5.0 という高い値であった。

【0061】

【実施例 17】

実施例 11 におけるメタノールをアセトンに替えたことを除いて実施例 11 と

同様に操作したところ、1.11gのポリケトンを得た。触媒活性は16.8 kg/g-Pd·hrで、 $[\eta]$ は4.8という高い値であった。

【0062】

【実施例18】

実施例11におけるリン配位子を1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンに替え、混合溶剤の水含率を2000ppmに替え、温度を80℃に替えた以外は実施例11と同様に操作したところ、1.33gのポリケトンを得た。触媒活性は20.0 kg/g-Pd·hrで、 $[\eta]$ は3.6であった。

【0063】

【実施例19】

実施例11における硫酸を硫酸25マイクロモルとTFA25マイクロモルに替えた以外は実施例11と同様に操作したところ、3.21gのポリケトンを得た。触媒活性は48.5 kg/g-Pd·hrで、 $[\eta]$ は3.9であった。

【0064】

【実施例20】

実施例8における硫酸をメタンスルホン酸に替えたことを除いて実施例8と同様に操作したところ、1.68gのポリケトンを得た。触媒活性は23.8 kg/g-Pd·hrで、 $[\eta]$ は4.6という高い値であった。

【0065】

【実施例21】

実施例8における硫酸をトリフルオロメタンスルホン酸に替えたことを除いて実施例8と同様に操作したところ、1.53gのポリケトンを得た。触媒活性は23.1 kg/g-Pd·hrで、 $[\eta]$ は4.7という高い値であった。

【0066】

【実施例22】

実施例13で重合したポリケトンポリマーを、塩化カルシウム40質量%/塩化亜鉛22質量%を含有する水溶液に添加し、80℃で2時間攪拌後、さらに90℃で1時間溶解しポリマー濃度6.5質量%のドープを得た。

得られたドープを80℃に加温し、20μmのフィルターでろ過した後に、紡

口径0.15mm ϕ 、 $L/D=1$ 、ホール数50の紡口より10mmのエアークリップを通した後に、2質量%の塩化カルシウム及び1.1質量%の塩化亜鉛、0.1質量%の塩酸を含有する -2°C の水からなる凝固浴に吐出量4.4cc/分の速度で押し出し、引き取り速度5m/分で引き取った。

【0067】

引き取ったポリケトン凝固糸を、引き続き、温度 30°C 、濃度2質量%の塩酸水溶液の流れる直径300mmの2組のロール上を（ロール表面速度=5m/分）30ラップ通して酸洗浄し、さらに 40°C の水が流れる直径300mmの2組のロール上を（ロール表面速度=5m/分）30ラップ通して仕上げ洗浄を行った後、速度5m/分で巻き取った。紡糸性は良好で糸切れや毛羽等のトラブルは一度も無かった。

【0068】

得られた糸条を簡易脱水した後に 225°C で定長乾燥を行い未延伸糸とし、引き続き $225^{\circ}\text{C}/240^{\circ}\text{C}/250^{\circ}\text{C}/255^{\circ}\text{C}$ の4段階のトータル16.8倍の延伸を行った。

この延伸糸は、引っ張り強度 19.5cN/dtex 、初期弾性率 441cN/dtex という高強度と高弾性率を有していた。

【0069】

【比較例8】

比較例7で重合したポリケトンポリマーを塩化カルシウム40質量%/塩化亜鉛22質量%を含有する水溶液に添加し、 80°C で2時間攪拌後さらに 90°C で1時間溶解しポリマー濃度15質量%のドープを得た。このドープを実施例22と同じ処方で紡糸を行った。紡糸性は不良で紡糸中に毛羽、単糸切れが多発した。

引き続きこの糸を実施例22と同じ条件で定長乾燥、延伸を行った。延伸性は極めて不良で延伸時に毛羽や断糸が多発したためトータルで7.3倍の延伸しかできなかった。この延伸糸は、毛羽が多発していて品位が悪く、引っ張り強度は 5.9cN/dtex 、初期弾性率は 72cN/dtex であり、産業資材用繊維としては全く不十分な物性であった。

これらの結果をまとめたものを表1と表2に示す。

【0070】

表中の活性は、 $20 \text{ kg/g-Pd} \cdot \text{hr}$ 以上を◎、 $15 \sim 20$ 未満を○、 $10 \sim 15$ 未満を△、 10 未満を×と記した。固有粘度は 4.0 dl/g 以上を◎、 $3.5 \sim 4.0$ 未満を○、 $3.0 \sim 3.5$ 未満を△、 3.0 未満を×と記した。

【0071】

【表1】

実施例	金属化合物	酸	水含率 ppm	配位子	水溶性溶媒	重合温度 ℃	重合圧力 Mpa	重合時間 hr	活性	$[\eta]$
実施例 1	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	85	7	0.5	15.2	4.1
実施例 2	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	85	5.5	0.5	18.1	3.8
実施例 3	酢酸 Pd	硫酸	1000	dm	メタノール	85	5.5	0.5	15.1	5.1
実施例 4	酢酸 Pd	硫酸	150000	dm	メタノール	85	5.5	0.5	20.2	3.5
実施例 5	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	80	7	0.5	17.1	4.5
実施例 6	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	80	7	0.5	21.1	4.0
実施例 7	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	85	7	0.5	15	3.7
実施例 8	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	85	7	0.5	22.9	4.4
実施例 9	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	85	7	0.5	18.9	3.6
実施例 10	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	70	9	0.5	16.6	6.6
実施例 11	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	90	9	0.5	50.1	4.0
実施例 12	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	100	9	0.5	61.4	3.6
実施例 13	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	85	9	4	28	6.2
実施例 14	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	エタノール	85	7	0.5	23.8	4.8
実施例 15	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	エタノール	85	7	0.5	28.1	3.7
実施例 16	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	イソプロパノール	85	7	0.5	20.5	5.0
実施例 17	酢酸 Pd	硫酸	120000	dm	アセトン	90	9	0.5	16.8	4.8
実施例 18	酢酸 Pd	硫酸	20000	dp	メタノール	80	9	4	20	3.6
実施例 19	酢酸 Pd	TFA+硫酸	120000	dm	メタノール	90	9	0.5	48.5	3.9
実施例 20	酢酸 Pd	メタノール	120000	dm	メタノール	85	7	0.5	25.3	4.6
実施例 21	酢酸 Pd	トリフルオロホン酸	120000	dm	メタノール	85	7	0.5	23.1	4.7

dm: 1, 3-ビス (ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ) プロパン
dp: 1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン

【0072】

【表2】

	金属化合物	酸	水含率 ppm	配位子	溶媒	重合温度 ℃	重合圧力 Mpa	重合時間 hr	活性	[η]
比較例1	酢酸Pd	TFA	0	dm	メタノール	85	7	0.5	11.2	△ 3.7
比較例2	酢酸Pd	硫酸	750000	dm	メタノール	85	7	0.5	13.4	△ 1.6
比較例3	酢酸Ni	硫酸	120000	de	メタノール	85	7	3	痕跡	× —
比較例4	酢酸Pd	酢酸	120000	dm	メタノール	85	7	0.5	5.3	× 1.7
比較例5	酢酸Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	85	4	0.5	9.4	△ 1.9
比較例6	酢酸Pd	硫酸	120000	dm	メタノール	60	7	0.5	7.7	× 5.4
比較例7	酢酸Pd	硫酸	750000	dm	メタノール	85	7	4	20.3	◎ 2.0

dm: 1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパン
 de: 1, 2-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} エタン

【 0 0 7 3 】

【発明の効果】

本発明によると、一酸化炭素とオレフィンという安価な原料から、産業用資材として極めて有用な、優れた機械的、熱的特性を発現可能な高分子量ポリケトンを、高収量で、短時間のうちに効率的に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物を共重合させてポリケトン
を製造するに際して、水溶性有機溶媒と水含率10ppm～500000ppm
の水とからなる液状媒体の中で、パラジウム化合物を含む金属錯体触媒を形成さ
せ、一酸化炭素とエチレン性不飽和炭素とを特定の温度及び圧力の下で反応させ
ることからなるポリケトンの製造方法。

【効果】 産業用資材として極めて有用な、高い分子量を有するポリケトン
を高収量で、短時間に、安価に製造することができる。

【選択図】 選択図なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日	2001年 1月 4日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成株式会社